

На правах рукописи



Камбалина Мария Геннадьевна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И ФОРМ
НАХОЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДАМИ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ
АТОМИЗАЦИЕЙ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Томск — 2015

Работа выполнена в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» при кафедре гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Бакибаев Абдигали Абдиманатович

Официальные оппоненты:

Папина Татьяна Савельевна
доктор химических наук, Институт водных и
экологических проблем СО РАН (г. Барнаул),
химико-аналитический центр, начальник

Дидух Светлана Леонидовна
кандидат химических наук, ФГАОУ ВПО
Сибирский федеральный университет
(г. Красноярск), научно-исследовательская
часть, научный сотрудник

Ведущая организация:

Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН (г. Иркутск)

Защита состоится «22» апреля 2015 г. в 14.30 на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корпус 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/911/worklist>

Автореферат разослан « » марта 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Среди наиболее распространённых в природе элементов кремний является одним из жизненно важных. В живые организмы кремний поступает, главным образом, с водой в виде легко усваиваемых соединений, поэтому изучение и достоверное определение форм нахождения кремния в природных водах является актуальной задачей. Несмотря на то, что кремний контролирует устойчивость клеток к стрессам, его роль и поведение в биогеохимических процессах изучены недостаточно. Соотношение концентраций сосуществующих форм нахождения кремния в системах «вода–порода» или «вода – донные отложения» является важным, а в некоторых случаях определяющим классификационным признаком, но не используется в рассмотренных общепринятых классификациях типов вод.

В природных водах кремний может находиться в виде мономерно-димерных, олигомерных и полимерных кремниевых кислот, кремнийорганических соединений и коллоидного кремнезема, представленного гидрозолем кремниевой кислоты.

В последние годы возросла потребность в изучении форм нахождения кремния для оценки их миграции в водных экосистемах и биологической доступности. В связи с этим появилась необходимость в экспрессных и простых в исполнении методиках их определения. Возникающие при разработке таких методик трудности связаны с тем, что соединения кремния легко полимеризуются, поэтому в природных водах даже при незначительном изменении значений рН изменяются соотношения сосуществующих форм его нахождения.

Для определения мономерно-димерных и полимерных форм нахождения кремния в водных растворах широкое распространение получил спектрофотометрический метод (СФ), основанный на образовании желтой или синей гетерополимолибденовой кислоты. В настоящее время существует ряд простых и надежных спектрофотометрических методик анализа, однако для идентификации полимерных форм нахождения кремния в воде требуется

длительная подготовка проб, что увеличивает продолжительность анализа. Для определения общей концентрации кремния в воде применяют методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, но высокая стоимость оборудования ограничивает их широкое применение. К другим селективным методам определения общей концентрации кремния в водных растворах относится атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией пробы (ААС-ЭТА) и Зеемановской коррекцией фона, но установленные рабочие параметры (например, для Solaar М6 (Thermo electron corporation, США)), не позволяют получить воспроизводимый аналитический сигнал кремния при использовании спектрометров других марок, например, серийно выпускаемого атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 («Люмекс», Россия).

В связи с этим **целью работы** является разработка методик атомно-абсорбционного определения общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах с использованием мембранной фильтрации.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие **задачи**:

1. Разработка и аттестация методики прямого определения общей концентрации кремния в природных водах методом ААС-ЭТА на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915.
2. Изучение сосуществующих форм нахождения кремния в воде с использованием физических и химических методов разделения в зависимости от рН водного раствора.
3. Изучение форм нахождения кремния в воде методами СФ и ААС-ЭТА с использованием процедур ионного обмена и ультрафильтрации.
4. Разработка единой схемы определения общей концентрации и форм нахождения кремния в водных растворах методом ААС-ЭТА.

Научная новизна выполненной работы состоит в следующем:

1. Определены рабочие условия для различных стадий атомно-абсорбционного определения кремния с электротермической атомизацией пробы

и эффектом Зеемановской коррекции фона для атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 («Люмекс», Россия).

2. Для увеличения интенсивности аналитического сигнала кремния использован ряд модификаторов. Показано, что при введении 35 мкл палладиевого модификатора матрицы ($c=0,5$ г/дм³) величина абсорбции кремния увеличивается в 12 раз, а при введении 35 мкл смеси палладиевого и магниевого модификаторов в соотношении 1:1 ($c=0,5$ г/дм³) – в 3 раза.

3. С использованием процедуры ионного обмена показано наличие анионных форм нахождения кремния в водах при рН 6-8. Это свидетельствует о наличии растворенного коллоидного кремнезема, представленного гидрозолем кремниевой кислоты.

4. Для разделения форм нахождения кремния в водах использован метод мембранной фильтрации. Установлено, что в модельных растворах метасиликата натрия в зависимости от рН в истинно растворенной форме присутствует от 65 до 95 % (размер частиц <0,001 мкм) соединений кремния, в дисперсной форме от 5 до 30%, что соответствует мономерно-димерным и полимерным формам нахождения кремния.

5. Получены новые данные о процентном соотношении мономерно-димерных, олигомерных и полимерных форм нахождения кремния в воде в диапазоне рН от 3 до 10. Показано, что доля мономерных форм нахождения практически не зависит от рН раствора и составляет 53 – 57 %. Соотношение олигомеров и полимеров зависит от скорости полимеризации кремниевой кислоты.

Практическая значимость работы. Разработана, аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений методика МУ 08-47/321 «Методика измерений содержания кремния в природных и питьевых водах атомно-абсорбционным методом».

Разработанная ААС-ЭТА методика определения кремния в природных водах используется в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» Томского

политехнического университета. В течение последних четырех лет выполнено более 500 анализов кремния в разных типах вод, отличающихся кислотно-основными свойствами, минерализацией и составом вод.

Разработанная методика определения общей концентрации кремния может быть использована в контролирующих лабораториях водно-экологического профиля.

Защищаемые положения:

1. Условия инструментального атомно-абсорбционного определения общей концентрации кремния, включающие подбор температур на стадиях сушки, атомизации, пиролиза при электротермическом способе атомизации на приборе МГА-915.

2. Методика прямого определения общей концентрации кремния в природных водах методом ААС-ЭТА.

3. Определение форм нахождения кремния в растворах различной кислотности и методы их химического и физического разделения.

4. Единая схема определения общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах методом ААС-ЭТА.

Достоверность научных положений обусловлена представительным объемом проведенных экспериментов, использованием современных аналитических методов и метрологической обработкой результатов, которые хорошо согласуются с данными, полученными референтными спектрофотометрическими методиками.

Личный вклад автора состоял в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментальной части работы, включая разработку и аттестацию методики ААС-ЭТА определения кремния, проведении измерений методами СФ, ААС-ЭТА и интерпретации данных. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 16 научных работах, в том числе 4 в рецензируемых научных изданиях,

рекомендованных ВАК, 1 в рецензируемом научном издании и 11 публикаций в материалах международных и всероссийских конференций.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на: XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2011,); II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии, посвященной 40-летию КарГУ имени академика Е.А. Букетова (Караганда, 2012); XIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2012, 2013, 2014); IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012); Международном симпозиуме им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2013, 2014); Всероссийском форуме «Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней» (Томск, 2013); Всероссийской с международным участием конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2013).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, включая 27 таблиц, 30 рисунков и состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 145 наименований.

Благодарности. Автор выражает особую благодарность д.х.н., профессору Г.Б. Слепченко. Научному руководителю д.х.н., профессору А.А. Бакибаеву, к.х.н., доценту Л.Н. Скворцовой и к.г.-м.н., с.н.с. Н.В. Гусевой автор выражает глубокую признательность за неоценимую помощь в постановке целей исследования и написании диссертации; к.х.н., доценту Пикуле Н.П. – за помощь в проведении аттестации методики.

Также автор выражает признательность к.г.-м.н. начальнику НОЦ «Вода» Ю.Г. Копыловой, к.г.-м.н. зав. лаборатории ПНИЛ гидрогеохимии А.А. Хвощевской, инженеру И.С. Мазуровой и всем сотрудникам лаборатории ПНИЛ

гидрогеохимии за помощь при проведении химико-аналитических работ в лаборатории.

Первая глава представляет собой обзор литературы по формам нахождения кремния и физико-химическим методам их определения в природных водах.

Во **второй** главе дается описание используемой аппаратуры и методик измерений. Определение рН в диапазоне от 1 до 14 ед. рН и погрешностью определения 0,2 ед. рН проводили на анализаторе жидкости «Анион 7051» (НПП «Инфраспак-Аналит», Россия) с использованием буферных растворов со значениями рН 4,01, 6,86 и 9,18 для его калибровки. Измерение величины химического потребления кислорода (ХПК) в диапазоне от 5 до 200 мгО/дм³ и погрешностью определения от 20 до 30 % проводили на анализаторе жидкости «Флюорат-02-2М» (ООО «Люмекс», Россия), для построения градуировочной зависимости использовали государственный стандартный образец со значением ХПК 1000 мгО/дм³. Определение массовой концентрации кремния в виде желтого кремнемолибденового комплекса в диапазоне определяемых концентраций от 0,5 до 15 мг/дм³ и погрешностью определения от 15 до 24 % проводили на спектрофотометре «UNICO 2100» (UNICO, США), для построения градуировочной зависимости использовали государственный стандартный образец состава водного раствора ионов кремния.

Атомно-абсорбционное определение общей концентрации кремния проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «МГА-914» (ООО «Люмекс», Россия) с использованием графитового атомизатора и Зеemanовского корректора фона.

Третья глава посвящена разработке схемы определения общей концентрации и сосуществующих форм нахождения кремния в воде методами ААС-ЭТА и СФ.

Выбор рабочих условий ААС-ЭТА определения кремния в воде

Для получения воспроизводимого аналитического сигнала кремния экспериментальным способом подобраны условия его регистрации путем

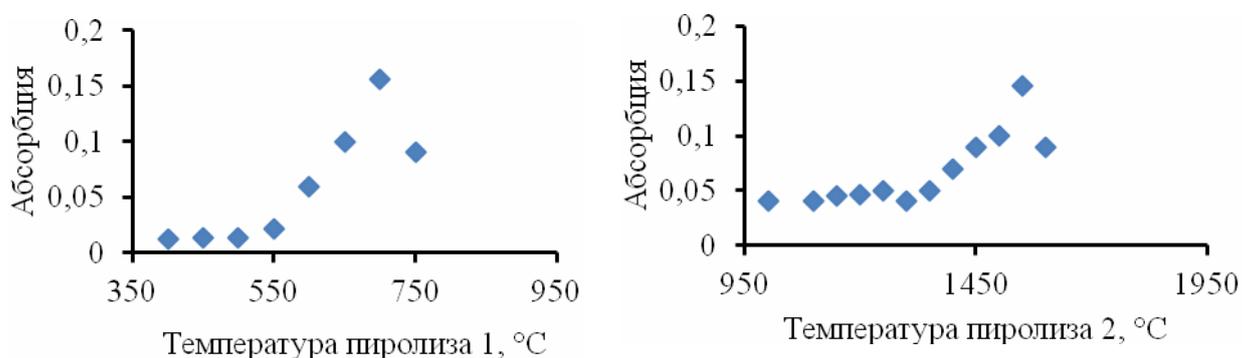
варьирования температур на различных стадиях процесса, диапазоны которых указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон варьирования температур для различных стадий при определении кремния методом ААС–ЭТА ($\lambda=251,6$ нм)

Режим	Длительность, с	Температура, °С	
		начальная	конечная
Сушка	30	50	150
Пиролиз 1	20	400	800
Пиролиз 2	5	1000	1650
Атомизация	7	1500	2700

Наиболее важной стадией процесса измерения является пиролиз, поскольку он во многом определяет правильность результатов анализа и степень устранения матричных (термохимических и неселективных) помех на последующей стадии атомизации.

Выбор температур пиролиза. На рисунке 1 представлена зависимость величины интегрального аналитического сигнала кремния от температуры 1-й и 2-й стадий пиролиза при анализе водных растворов.



а

б

Рисунок 1 – Зависимость аналитического сигнала кремния ($C=0,1$ мг/дм³) от температуры пиролиза, *а* – 1-я стадия пиролиза, *б* – 2-я стадия пиролиза.

Из рисунка 1 видно, что завышенная температура пиролиза приводит к частичной потере определяемого кремния. Также на основании рисунка 1 можно определить, что при температурах 1-ой стадии пиролиза 700 °С и 2-ой стадии пиролиза 1550 °С наблюдается наибольшее значение величины абсорбции кремния.

На следующем этапе исследованы температурные условия режима атомизации. Данная стадия должна реализоваться при наиболее быстром подъеме температуры для получения максимальной концентрации атомного пара кремния. *Выбор температуры атомизации.* На рисунке 2 представлена зависимость величины интегрального аналитического сигнала кремния от температуры атомизации при определении кремния в водных растворах.

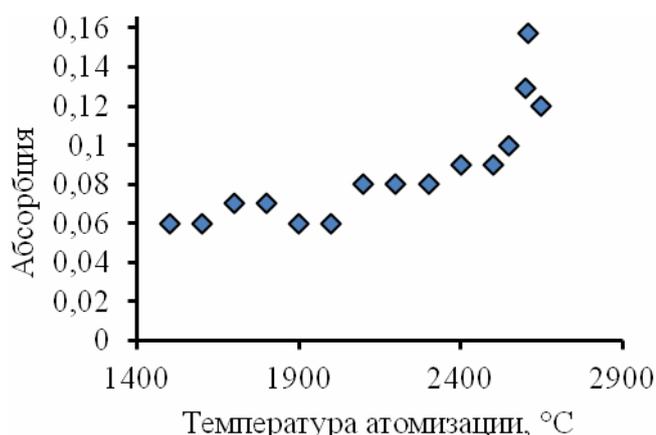


Рисунок 2 – Зависимость аналитического сигнала от температуры атомизации ($C=0,1 \text{ мг/дм}^3$)

Из рисунка 2 видно, что низкая температура (до 2500 °С) уменьшает эффективность атомизации кремния, а завышенная, согласно литературным данным, приводит к увеличению коэффициента диффузии атомов кремния, и как следствие, к уменьшению времени их удерживания, что уменьшает аналитический сигнал. Из рисунка видно, что оптимальная температура атомизации составляет 2610 °С.

Таким образом, результатом выбора условий определения кремния явилась программа (таблица 2), позволяющая в ходе выполнения анализа реализовать полноту выхода атомов кремния в аналитическую зону графитового атомизатора.

Таблица 2 – Рабочие параметры для проведения измерений аналитического сигнала кремния

Режим	Температура, °С	Время, с
Сушка	120	30
Пиролиз 1	700	20
Пиролиз 2	1550	5
Оценка нуля	0	7
Атомизация	2610	2
Очистка	2750	2
Пауза	0	100

Выбор модификатора матрицы. Для увеличения величины интегрального аналитического сигнала кремния, а также при анализе проб сложного состава, когда обе стадии пиролиза не позволяют полностью устранить матричные эффекты, нами были использованы два типа модификаторов: палладиевый – $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, способствующий образованию интерметаллических соединений и увеличивающий энергию активации системы, и магниевый – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, способный удерживать элементы пробы на поверхности печи.

Изучение зависимости интегрального аналитического сигнала от объема модификатора различной концентрации при определении кремния представлено на рисунке 3.

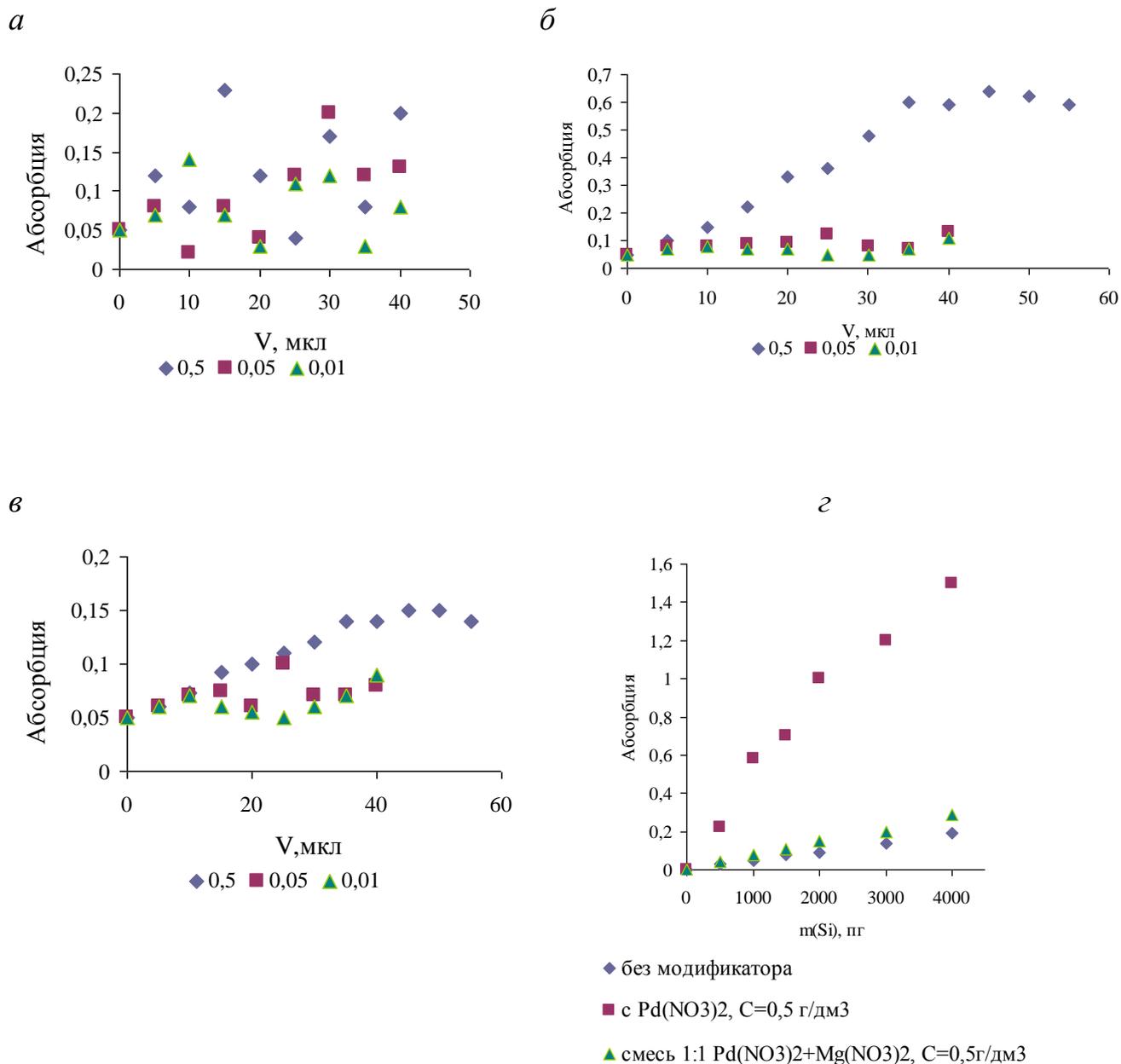


Рисунок 3 – Зависимость аналитического сигнала кремния ($C=0,1$ мг/дм³) от объема модификатора различной концентрации, г/дм³: *а* – модификатор Mg(NO₃)₂, *б* – модификатор Pd(NO₃)₂, *в* – смесь Mg(NO₃)₂ + Pd(NO₃)₂, *г* – градуировочный график кремния в отсутствие и с модификатором ($n=5$, $P=0,95$)

Как видно из рисунка 3, при добавлении в качестве модификатора матрицы нитрата магния аналитический сигнал кремния изменяется крайне не стабильно от объема вводимого модификатора (рисунок 3*а*).

При добавлении в качестве модификатора матрицы нитрата палладия аналитический сигнал кремния пропорционально увеличивается. Наибольший практический интерес представляет раствор модификатора с массовой концентрацией $0,5 \text{ г/дм}^3$ (рисунок 3б). Как видно из представленного рисунка, при введении в атолизатор более 35 мкл нитрата палладия, аналитический сигнал кремния практически не меняется (выходит на плато), поэтому именно этот объем нами выбран в качестве оптимального. Одним из недостатков данного реактива является его стоимость, поэтому для уменьшения стоимости анализа нами была предложена смесь магниевого и палладиевого модификаторов в соотношении 1:1.

При добавлении смеси магниевого и палладиевого модификаторов в соотношении 1:1 также наблюдается увеличение аналитического сигнала кремния (но с меньшей величиной интегрального аналитического сигнала) при концентрации модификатора равной $0,5 \text{ г/дм}^3$ (рисунок 3в).

По полученным результатам были построены градуировочные графики для определения кремния на спектрометре МГА-915 методом ААС-ЭТА в отсутствие и с модификатором (рисунок 3г). Как видно из представленного рисунка, при добавлении в качестве модификатора 35 мкл нитрата палладия ($0,5 \text{ г/дм}^3$) аналитический сигнал кремния увеличивается в 12 раз, а при добавлении 35 мкл смеси магниевого и палладиевого модификатор в соотношении 1:1 ($0,5 \text{ г/дм}^3$) аналитический сигнал кремния увеличивается в 3 раза.

Методика определения кремния методом ААС-ЭТА

Достоверность прямого определения кремния методом ААС-ЭТА в природной воде различного состава была изучена с использованием метода стандартных добавок. В ходе эксперимента проанализировано более двухсот образцов поверхностных и подземных вод, отличающихся кислотно-основными свойствами и химическим составом. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты ААС-ЭТА определения кремния в пробах поверхностных и подземных вод с использованием метода добавок ($n=4$, $P=0,95$)

Наименование источника	рН	Мин* мг/дм ³	Концентрация кремния, мг/дм ³		
			проба без добавки	добавка	проба+ добавка
р. Мостовка (Томская область)	3,6	120	5,1±0,5	5,0	10±1
р. Томь (Томская область)	6,8	100	7,9±0,8	5,0	12±1
Родник (Хакасия)	7,6	5770	18±2	10	28±3
оз. Шира (Хакасия)	8,8	15000	2,3±0,2	2,0	4,4±0,4

Примечание: * – минерализация

Из представленных данных следует, что статистически значимые систематические погрешности не выявлены при определении общей концентрации кремния по разработанной методике ААС-ЭТА.

Правильность разработанной ААС-ЭТА методики подтверждена методом «введено-найдено» и сопоставлением результатов определения общей концентрации кремния с результатами анализа, полученными по методике атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты определения кремния методиками АЭС-ИСП и ААС-ЭТА в модельных растворах при различных рН ($n=3$, $P=0,95$)

№ п/п	В модельном растворе	Концентрация Si, мг/дм ³	
		Найдено	
		ААС-ЭТА Предлагаемая методика	АЭС-ИСП ПНД Ф 14.1:2:4.135-98
рН = 4			
1	2,5	2,4±0,3	2,5±0,4
2	15	15±2	15±2
рН = 7			
3	2,5	2,5±0,3	2,2±0,3
4	15	15±2	13±2

продолжение таблицы 4			
рН = 9			
5	2,5	2,5±0,3	2,5±0,3
6	15	15±2	15±2

Из таблицы 4 следует, что данные, полученные по предлагаемой нами методике ААС-ЭТА удовлетворительны и сопоставимы с независимой АЭС-ИСП методикой в широком диапазоне рН и концентраций.

Предлагаемая методика успешно прошла процедуру метрологической аттестации и внесена в базу данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений. В ходе проведенной метрологической обработки результатов определения кремния в пробах природных вод различной минерализации установлены следующие характеристики погрешности, представленные в таблице 5.

Таблица 5 – Погрешности методики ААС-ЭТА определения кремния в воде

Si	Диапазон определений, мг/дм ³	Показатель повторяемости, σ_r %	Показатель воспроизводимости, σ_R %	Показатель точности, δ %
	От 0,01 до 0,5	6	7	14
	От 0,5 до 100	4	5	10

Из таблицы 5 видно, что при определении кремния методикой ААС-ЭТА показатель точности не превышает 14 %, показатели повторяемости и воспроизводимости 6 и 7 % соответственно.

Изучение форм нахождения кремния в водных растворах

Изучение форм нахождения кремния в модельных растворах метасиликата натрия в зависимости от рН проводили с использованием разработанной ААС-ЭТА и арбитражной СФ методик анализа (рисунок 5).

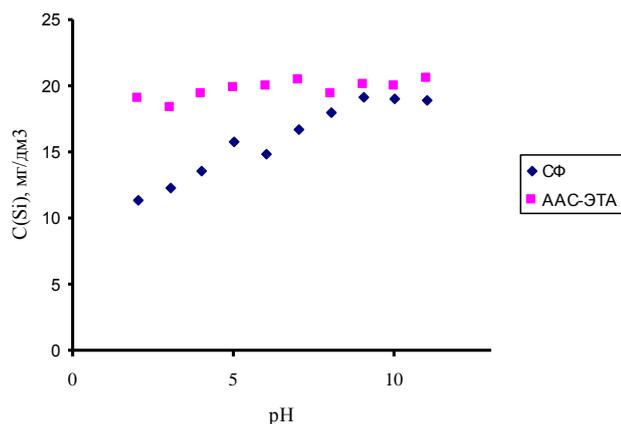


Рисунок 5 – Результаты определения кремния в модельном растворе методиками СФ и ААС-ЭТА в диапазоне рН 1–12 ($n=5$, $P=0,95$), $C(\text{Si}) = 20 \text{ мг/дм}^3$

Из рисунка 5 следует, что концентрация кремния в мономерно-димерной форме нахождения, измеренная СФ методикой, в области рН 1–8 значительно ниже общей концентрации кремния, установленной ААС-ЭТА методикой, то есть в растворе присутствуют и другие формы нахождения кремния. В щелочной среде ($\text{pH} > 8$) общая и концентрация мономерно-димерных форм нахождения кремния практически совпадают ($20 \pm 2 \text{ мг/дм}^3$), что указывает на присутствие в растворе только мономерно-димерных форм нахождения кремния.

Нами также получена зависимость содержания мономерно-димерных и общей форм нахождения кремния в модельном растворе в широком диапазоне рН, что представлено в таблице 6.

Таблица 6 – Зависимость содержания Si и его форм в модельных растворах с различным рН ($n=5$, $P=0,95$), $C(\text{Si}) = 20 \text{ мг/дм}^3$

Проба	рН	Концентрация Si и его форм, мг/дм ³		Абсолютное расхождение между результатами
		Мономерно- димерная(СФ)	Общая (ААС-ЭТА)	
1	3	12,3±1,1	18,5±1,9	6,2
2	5	15,8±1,4	19,9±2,0	4,1
3	6	14,9±1,3	20,0±2,0	5,1

продолжение таблицы 6				
4	7	16,8±1,5	20,5±2,0	3,7
5	8	18,0±1,6	19,5±2,0	1,5
6	9	19,2±1,7	20,1±2,0	0,9
7	10	19,1±1,7	20,1±2,0	1,0

Из данных, представленных в таблице 6, следует, что расхождение между результатами определения кремния в различных формах нахождения достигает 40 %, что указывает на присутствие в растворе и других форм кремния, не детектируемых СФ методом.

К возможным формам нахождения кремния в природных водах могут быть отнесены как заряженные – олигомерные, полимерные формы нахождения и коллоидные (гидрозоль кремниевой кислоты), так и молекулярные, представленные кремнийорганическими соединениями.

Для определения доли заряженных форм нахождения кремния использовали способ ионного обмена. Для этого ионообменную колонку заполняли анионитом (АВ-17-8, Cl⁻-ф.), пропускали аликвотную часть исследуемого раствора со скоростью 1 мл/мин и промывали небольшим количеством воды. Фильтрат и промывные воды собирали в мерную колбу, концентрацию кремния в которых определяли по разработанной методике ААС-ЭТА.

Влияние рН на степень поглощения соединений кремния (разность концентрации до и после ионообменной колонки, выраженная в процентах от вводимой концентрации) анионитом представлено на рисунке 7.

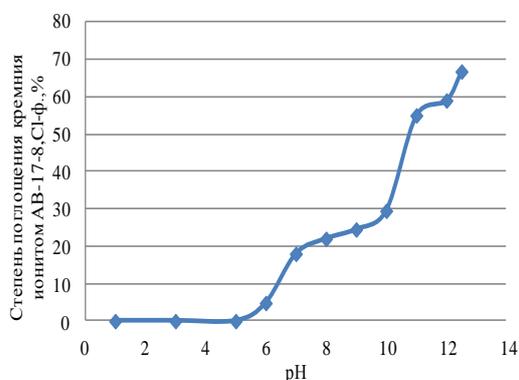


Рисунок 6 – Влияние рН раствора на степень поглощения кремния анионитом АВ-17-8, Cl⁻-ф ($n=3$, $P=0,95$)

Из рисунка 6 видно, что анионные формы нахождения кремния присутствуют в модельном растворе уже при рН 6, а при увеличении рН до 12,5 их доля достигает 68%. Наличие анионных форм в нейтральной среде может быть следствием образования гидрозолей – коллоидного кремнезёма, который наиболее устойчив в области рН 6–7. Частицы коллоидного раствора заряжены отрицательно, поскольку стабилизированы силикат-ионами. При рН>10 степень поглощения кремния анионитом сильно возрастает вследствие увеличения степени диссоциации кремниевой кислоты.

На следующем этапе проводили изучение взаимодействия кремния с гумусовыми веществами (ГВ) на модельных растворах метасиликата натрия с различным значением рН (таблица 7).

Таблица 7 – Результаты определения общей концентрации и мономерно-димерной формы нахождения кремния в модельных растворах метасиликата натрия в присутствии ГВ в зависимости от рН ($c(\text{Si}) = 10 \text{ мг/дм}^3$, $c(\text{ГВ}) = 25 \text{ г/дм}^3$, $n = 3$; $P = 0,95$)

№ модельного раствора	рН	Концентрация, мг/дм ³	
		Si _{моно/димер} по СФ	Si _{общая} по ААС-ЭТА
1	3	5,4±0,5	10±1,0
3	5	6,4±0,6	10±1,0
5	7	7,3±0,7	9,7±0,9
6	8	8,9±0,8	10±1,0
8	10	8,8±0,8	9,7±0,9

Результаты таблицы 7 свидетельствуют, что концентрация кремния, определенная по методике ААС-ЭТА, до 47 % выше концентрации, полученной по СФ методике. Это может быть следствием образования в растворе, как полимерных форм нахождения кремния, так и его комплексов с ГВ, не детектируемых арбитражным методом.

Для исследования природы взаимодействия ГВ с кремнием были получены спектры поглощения модельных растворов в ультрафиолетовой и видимой областях (200–700 нм).

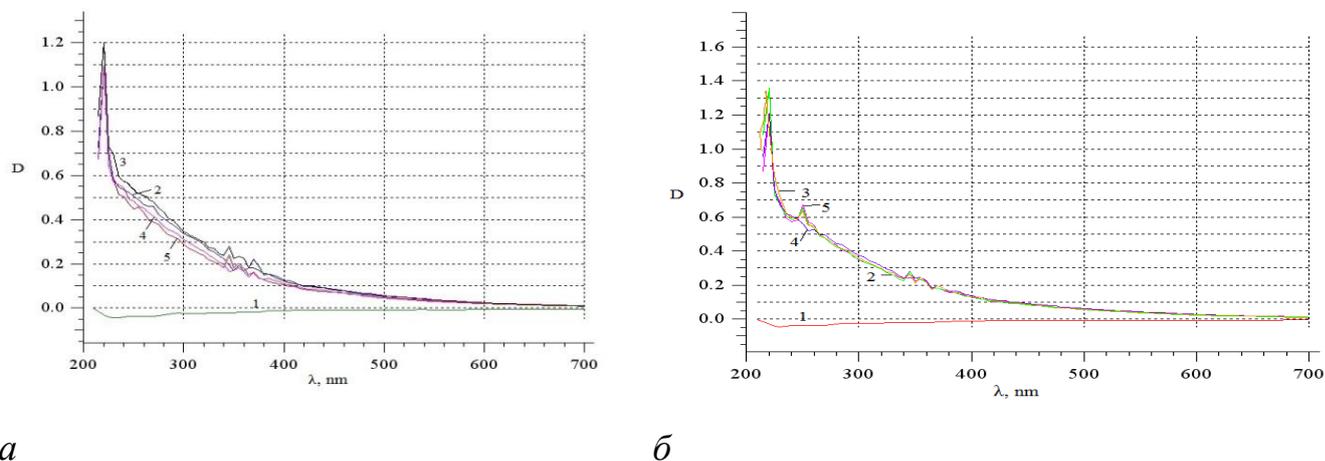


Рисунок 7 – Спектры поглощения модельных растворов Si-ГВ: 1– модельный раствор, $c(\text{Si}) = 10 \text{ мг/дм}^3$; 2 – модельный раствор ГВ ($C = 25 \text{ мг/дм}^3$); 3 – модельный раствор Si+ГВ ($c(\text{Si}) = 10 \text{ мг/дм}^3$); 4 – модельный раствор Si+ГВ ($c(\text{Si}) = 20 \text{ мг/дм}^3$); 5 – модельный раствор Si+ГВ ($c(\text{Si}) = 40 \text{ мг/дм}^3$); а – рН 3; б – рН 7.

Результаты, представленные на рисунке 7, свидетельствуют о наличии в спектрах поглощения модельных растворов только полосы поглощения ГВ (220 нм). Поскольку практически не наблюдается ни уменьшения интенсивности данной линии в спектре, ни появления новых линий, можно предположить отсутствие устойчивых комплексных соединений кремния с ГВ при данных условиях.

Поскольку мономерно-димерные и полимерные формы нахождения кремния отличаются по молекулярным массам, а вследствие этого и по размерам, целесообразно для их разделения использовать метод мембранной фильтрации.

В ходе эксперимента была приготовлена серия модельных растворов со значениями рН от 3 до 10 и концентрацией кремния 20 мг/дм^3 . Согласно

классификации вод по величине рН, рассматриваемые воды были разделены на три группы: кислые ($\text{pH} \leq 6,5$), нейтральные ($\text{pH} = 6,5-7,5$) и щелочные ($\text{pH} \geq 7,5$).

Оценку размера частиц кремния в модельных растворах проводили с использованием вышеуказанной схемы. Соотношение концентраций кремния на каждой стадии фильтрации позволило оценить размеры его частиц в рассматриваемых водах (рисунок 8).

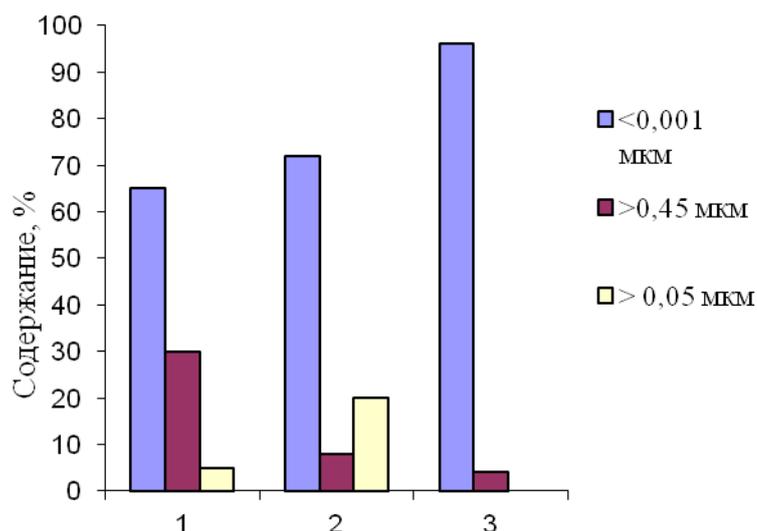


Рисунок 8 – Распределение кремния по размеру частиц в разных типах вод: 1 – кислых, 2 – нейтральных, 3 – щелочных

Из рисунка 8 видно, что преобладающий размер частиц кремния менее 0,001 мкм, что составляет от 65 до 95 % от его общего содержания в зависимости от типа вод.

Полученные результаты сопоставляли с данными референтной СФ методики определения кремния в модельных растворах и природных водах, некоторые из них представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты определения сосуществующих форм нахождения кремния в модельных растворах с использованием СФ и ААС-ЭТА методов ($c(\text{Si})=20$ мг/дм³, $n=3$, $P=0,95$)

рН	Тип вод	Концентрация форм нахождения кремния, мг/дм ³				
		Мономерно-димерная		Полимерная		Гидрозоль
		ААС-ЭТА <0,001 мкм	СФ	ААС-ЭТА >0,45 мкм	СФ (по разности)	ААС-ЭТА >0,05 мкм
3	кислые	11,6±1,2	12,3±1,1	6,1±0,6	6,3	0,74±0,07
4		13,0±1,3	13,7±1,2	5,5±0,6	5,8	0,97±0,10
5		12,8±1,3	13,8±1,4	4,7±0,5	4,3	0,85±0,09
6	нейтральные	14,0±1,4	14,9±1,4	1,4±0,1	1,5	3,9±0,4
7		14,0±1,4	16,8±1,51	1,0±0,1	0,85	4,0±0,4
8	щелочные	18,5±1,9	18,0±1,6	1,4±0,1	1,5	<0,01
9		19,9±2,0	19,2±1,7	1,1±0,1	1,0	<0,01
10		20,1±2,0	19,1±1,7	1,0±0,1	0,98	<0,01

Из таблицы 8 следует, что данные, полученные с использованием мембранной фильтрации, дают сопоставимые результаты с данными референтной СФ методики анализа для вод в широком диапазоне рН.

Схема определения общей концентрации и сосуществующих форм нахождения кремния в водах методом ААС-ЭТА

Для систематизации полученных данных о формах нахождения кремния с использованием физического способа подготовки проб – мембранной фильтрации предложена единая схема определения общей концентрации и сосуществующих форм нахождения кремния в водах (рисунок 9).

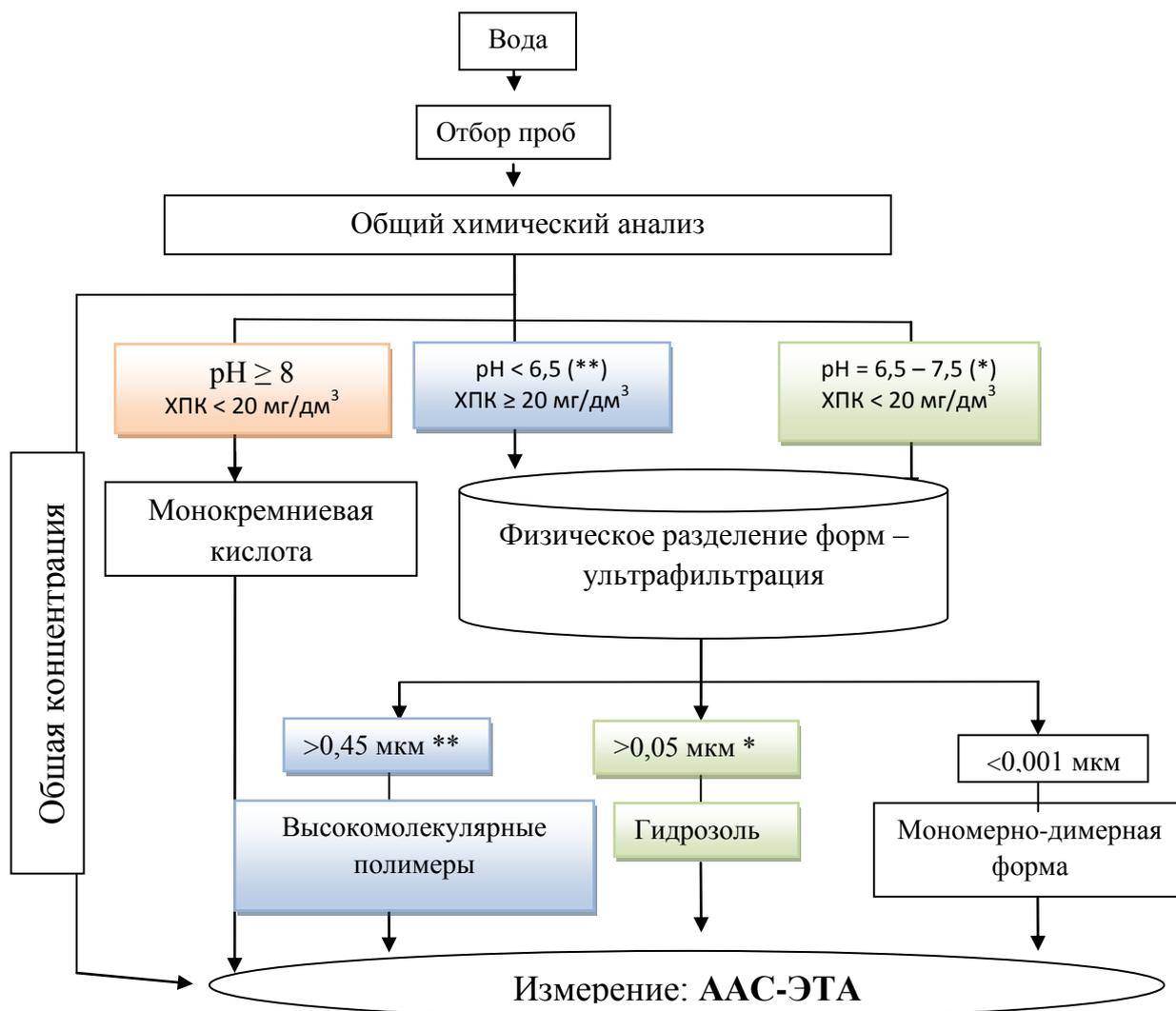


Рисунок 9 – Единая схема определения общей концентрации и сосуществующих форм нахождения кремния в водах

Выводы

1. Впервые подобраны температуры различных стадий атомно-абсорбционного определения общего кремния с электротермической атомизацией и эффектом Зеемановской коррекции неселективного поглощения фона для атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915. Показано, что для получения воспроизводимого аналитического сигнала кремния температура стадии атомизация должна быть равной 2610 °С, а температуры 1-ой и 2-ой стадий пиролиза – 700 °С и 1550 °С соответственно.

2. Впервые показано, что для увеличения интенсивности аналитического сигнала кремния на приборе МГА-915 использованы палладиевый модификатор

($c=0,5$ г/дм³), при введении 35 мкл которого величина абсорбции кремния увеличивается 12 раз. Для уменьшения стоимости анализа в качестве модификатора предложена смесь нитрата палладия с нитратом магния в соотношении 1:1 ($c=0,5$ г/дм³), при введении 35 мкл которой величина абсорбции кремния увеличивается в 3 раза.

3. Разработана, аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений методика определения общей концентрации кремния в природных и питьевых водах методом ААС-ЭТА в диапазоне от 0,01 до 100 мг/дм³ с погрешностью определения 10 – 14 %.

4. Впервые методом ионного обмена показано наличие анионных форм нахождения кремния при рН 6-12. В диапазоне рН 6-8 присутствуют коллоидные формы нахождения кремния, представленные гидрозолем кремниевой кислоты. В области рН 9-12 наличие анионных форм обусловлено диссоциацией кремниевой кислоты.

5. Для разделения сосуществующих форм нахождения кремния использован метод мембранной фильтрации. Установлено, что в модельных растворах в зависимости от рН в истинно растворенной форме (размер частиц <0,001 мкм) присутствует от 65 до 95 % соединений кремния, в дисперсной форме от 5 до 30%, что соответствует мономерно-димерным и полимерным формам нахождения кремния.

6. Предложена единая схема определения общей концентрации и сосуществующих форм нахождения кремния в водах с использованием на стадии пробоподготовки метода ультрафильтрации. Достоверность полученных данных подтверждена результатами референтной СФ методики определения.

Интеллектуальная собственность: ФР.1.31.2013.13831 Методика измерений содержания кремния в природных и питьевых водах атомно-абсорбционным методом.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- 1. Камбалина, М.Г.** Атомно-абсорбционное определение содержания кремния в природных водах / М.Г. Камбалина, Н.П. Пикула // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 120-124.
- 2. Камбалина, М.Г.** К вопросу о методах определения растворимых соединений кремния в воде и способах ее обескремнивания / М.Г. Камбалина, Л.Н. Скворцова, И.С. Мазурова, Н.В. Гусева // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 18-22.
- 3. Камбалина, М.Г.** Исследование форм нахождения кремния в природных водах с высоким содержанием органических веществ / М.Г. Камбалина, И.С. Мазурова, Н.В. Гусева, А.А. Бакибаев // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 325. – № 3. – С. 64-70.
- 4. Камбалина, М.Г.** Выбор метода определения концентрации кремния в природных водах разных типов / М.Г. Камбалина, Н.П. Пикула, Н.В. Гусева // Известия Высших учебных заведений. Химия и химическая технология – 2014. – Т. 57. – №. 11. – С. 15-18.
- 5. Kambalina M.G.** Study of aqueous chemical forms of silicon in organic-rich waters / M.G. Kambalina, L.N. Scvortsova, I.S. Mazurova, N.V. Guseva // Procedia Chemistry. – 2014. – V. 10. – P. 36-42.
- 6. Камбалина, М.Г.** Разработка методики определения содержания кремния в природных водах методом атомной абсорбции / М.Г. Камбалина // Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием: Химия и химическая технология в XXI веке, ТПУ 11-13 мая 2011 г. – Т.1.- Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – С. 278-280.
- 7. Камбалина, М.Г.** Определение кремния в природных водах с использованием дополнительных возможностей атомно-абсорбционного спектрометра / М.Г. Камбалина, Н.П. Пикула // Материалы II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии, посвященной 40-летию КарГУ имени академика Е.А. Букетова 28 февраля – 2 марта 2012 г. – Т. II.- Караганда: Изд-во КарГУ им. Е.А. Букетова, 2012. – С.117 -119.
- 8. Камбалина, М.Г.** Изучение соотношения содержания форм кремния в природных водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии / М.Г. Камбалина // Химия и

химическая технология в XXI веке: Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием: в 2 т., Томск, 14-17 мая 2012. – Томск: ТПУ, 2012. – Т. 1 – С. 247-249.

9. Камбалина, М.Г. Особенности определения бальнеологических элементов (кремний, бор) в подземных водах / М.Г. Камбалина // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: Материалы IX науч.конф., 8-13 окт. 2012. – Красноярск: Изд-во Сиб. Федеральн. Ун-та, 2012. – С.326.

10. Камбалина, М.Г. Изучение форм миграции кремния в природных водах/ М.Г. Камбалина, В.В. Малыгина // Проблемы геологии и освоения недр: Материалы XVII международного симпозиума им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», 1 – 5 апреля 2013 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 536-538.

11. Камбалина, М.Г. Изучение влияния рН на поведение кремнекислоты в растворе / М.Г. Камбалина, И.С. Мазурова // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием: в 2 т., Томск, 13-16 мая 2013 . – С. 263-265.

12. Камбалина, М.Г. Выбор метода определения соединений кремния в водах различного состава / М.Г. Камбалина, Н.В. Гусева // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 115-летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова 7-11 апреля. – Томск: Изд-во ТПУ, Том I. – 2014. – С. 521-523.

13. Камбалина, М.Г. Применение методов мембранного и ионообменного разделения для изучения растворимых форм кремния в воде / М.Г. Камбалина, Л.Н. Скворцова, И.С. Мазурова, Н.В. Гусева // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Всероссийской с международным участием конференции: Томск, 21-23 ноября, 2013. – С. 110-112.